

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053607

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C08F 2/20

C08F 14/06

(21)Application number : 05-217012

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.1993

(72)Inventor : FUJIWARA MAKOTO
AMANO TADASHI

(54) PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a vinyl chloride polymer having a highly porous particle structure, excellent processability and low fish-eye content by polymerizing vinyl chloride in the presence of a partially saponified polyvinyl alcohol as a dispersing agent while adding a suspending agent to the system.

CONSTITUTION: Vinyl chloride or a monomer mixture containing vinyl chloride is suspension polymerized in an aqueous medium in the presence of 0.01-5 pts.wt. (based on 100 pts.wt. of the monomer) of a partially saponified polyvinyl alcohol having an average polymerization degree of 150-600 and a saponification degree of 20-60mol% as a dispersing agent while continuously or intermittently adding a suspension agent having a water solubility higher than that of the alcohol from the start of polymerization until the polymerization ratio reaches 5-50%. The suspension agent is a water-soluble partially saponified polyvinyl alcohol having an average polymerization degree of 700-3,000 and a saponification degree of 70-85mol% or a hydroxypropylmethylcellulose having a methoxy substitution degree of 26-30wt.% and a hydroxypropoxy substitution degree of 4-15wt.% and the compounding amount of the suspension agent is 0.03-0.1 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3257174

[Date of registration]

07.12.2001

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開平7-53607
(43)【公開日】平成7年(1995)2月28日
(54)【発明の名称】塩化ビニル系重合体の製造方法
(51)【国際特許分類第6版】

C08F 2/20 MBK
14/06

【審査請求】未請求

【請求項の数】2

【出願形態】FD

【全頁数】5

(21)【出願番号】特願平5-217012

(22)【出願日】平成5年(1993)8月9日

(71)【出願人】

【識別番号】000002060

【氏名又は名称】信越化学工業株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)【発明者】

【氏名】藤原 信

【住所又は居所】茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地
信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72)【発明者】

【氏名】天野 正

【住所又は居所】茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地
信越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】小島 隆司

要約

(57)【要約】

【構成】

塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を水性媒体中に懸濁分散させて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、(1)平均重合度が150～600、けん化度が20～60モル%の部分けん化ポリビニルアルコールを分散剤として仕込単量体100重量部当り0.01～5重量部使用して重合を開始すると共に、(2)上記部分けん化ポリビニルアルコールよりも水溶性の高い懸濁剤を重合開始から連続的に又は逐次的に添加し、重合率5～50%に到達し

た段階で添加を終了することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【効果】

本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法によれば、ポロシティーが高く、加工性が良好で、かつ高分子可塑剤を用いて混練りを浅くしたような場合でもフィッシュアイの発生が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を製造することができる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を水性媒体中に懸濁分散させて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、（１）平均重合度が１５０～６００、けん化度が２０～６０モル％の部分けん化ポリビニルアルコールを分散剤として仕込単量体１００重量部当り０．０１～５重量部使用して重合を開始すると共に、（２）上記部分けん化ポリビニルアルコールよりも水溶性の高い懸濁剤を重合開始から連続的に又は逐次的に添加し、重合率５～５０％に到達した段階で添加を終了することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法。

【請求項 2】

重合開始から連続的又は逐次的に添加する懸濁剤として、平均重合度が７００～３０００、けん化度が７０～８５モル％の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール及び／又はメトキシ置換度が２６～３０重量％、ヒドロキシプロポキシ置換度が４～１５重量％で、かつその２重量％水溶液の２０℃における粘度が５～４００ｃｐｓであるヒドロキシプロピルメチルセルロースを０．０３～０．１重量部使用する請求項１記載の塩化ビニル系重合体の製造方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は、塩化ビニル系重合体の懸濁重合による製造方法に関し、更に詳述すると、ポロシティーが高い粒子構造を有し、加工性に優れ、特に高分子可塑剤使用時におけるフィッシュアイが少ない塩化ビニル系重合体の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】 従来より、加工性の改良、フィッシュアイ発生の減少、かつブレンド性の改良を目的として塩化ビニル系重合体の製造方法が数多く提案されている。例えば、特開昭５２－５８６６号、同５２－１５８９０号、同５５－１１２２１０号、同５３－６３９２号、特公昭６１－１８５６２号公報等には、分散剤として、けん化度５５モル％以下、平均重合度６００以下のいわゆる油溶性ポリビニルアルコールを用い、単量体である塩化ビニルを水性媒体中に懸濁分散させて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法が開示されている。

【０００３】 一方、高分子可塑剤使用時におけるフィッシュアイ低減方法が特開

昭61-40326号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報の方法で得られた塩化ビニル系重合体は、ある程度ポロシティーが高く、フィッシュアイの発生も低減されるものの、その程度はなお十分満足できるものではない。また、最近では、耐油性、耐抽出性に優れた軟質ポリ塩化ビニル樹脂組成物を得ようとする場合、フタル酸エステル等の低分子可塑剤に替えてポリエステルやEVA等の高分子可塑剤が用いられることが多いが、この場合塩化ビニル系重合体を練りの浅い条件下で加工に供することがあり、このような条件では、この方法によって得られた塩化ビニル系重合体にフィッシュアイが増加する不都合が生じる。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、ポロシティーが高く、加工性が良好で、かつ高分子可塑剤を用いて混練りを浅くしたような場合でもフィッシュアイの発生が少ない塩化ビニル系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を水性媒体中に懸濁分散させて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、懸濁重合の開始時に、分散剤として、平均重合度が150～600、けん化度が20～60モル%の部分けん化ポリビニルアルコールを仕込単量体100重量部当り0.01～5重量部使用して重合を開始させると共に、上記部分けん化ポリビニルアルコールよりも水溶性の高い懸濁剤を重合開始から連続的に又は逐次的に添加し、重合率5～50%に到達した段階で添加を終了すること、この場合重合開始から連続的又は逐次的に添加する懸濁剤として、特に平均重合度が700～3000、けん化度が70～85モル%の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール及び/又はメトキシ置換度が26～30重量%、ヒドロキシプロポキシ置換度が4～15重量%で、かつその2重量%水溶液の20℃における粘度が5～4000cpsであるヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.03～0.1重量部使用することにより、ポロシティーが高く、加工性が良好であり、しかも広い範囲の加工条件下で成形加工を行った場合にも、フィッシュアイの発生が有効に抑制された塩化ビニル系重合体を得ることができることを知見した。

【0007】即ち、重合開始時には上記油溶性の部分けん化ポリビニルアルコールを分散剤として用いることにより、懸濁系を安定にしてスケールの発生を防止することができるが、この分散剤のみでは重合反応の全期間に亘って懸濁系を安定に保つことができず、重合開始と同時に水溶性の懸濁剤を連続的に又は逐次的に添加することにより、重合の全期間に亘り懸濁安定性を維持し、スケール付着を防止して、ポロシティーが高く、フィッシュアイが少ない良好な重合体を得られることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】従って、本発明は、塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を水性媒体中に懸濁分散させて懸濁重合を行う塩化ビニル系重合体の製造方法において、(1)平均重合度が150～600、けん化度が20～60モル%の

分けん化ポリビニルアルコールを分散剤として仕込単量体100重量部当り0.01～5重量部使用して重合を開始すると共に、(2)上記部分けん化ポリビニルアルコールよりも水溶性の高い懸濁剤を重合開始から連続的に又は逐次的に添加し、重合率5～50%に到達した段階で添加を終了することを特徴とする塩化ビニル系重合体の製造方法、及び重合開始から添加する懸濁剤として、平均重合度が700～3000、けん化度が70～85モル%の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール及び／又はメトキシ置換度が26～30重量%、ヒドロキシプロポキシ置換度が4～15重量%で、かつその2重量%水溶液の20℃における粘度が5～4000cpsであるヒドロキシプロピルメチルセルロースを0.03～0.1重量部使用する上記塩化ビニル系重合体の製造方法を提供する。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法は、上述したように塩化ビニル又は塩化ビニルを含む単量体混合物を水性媒体中に懸濁分散させて懸濁重合を行う際に、重合開始時に特定の分散剤を使用するものである。

【0010】ここで、本発明ではかかる分散剤として、平均重合度が150～600、好ましくは150～400、けん化度が20～60モル%、好ましくは40～60モル%の油溶性部分けん化ポリビニルアルコールを使用する。平均重合度が150未満、けん化度が20モル%未満では、懸濁系が不安定となり、粗粒が発生したり、スケールの生成が増加するなどの問題点がある。一方、平均重合度が600を超え、けん化度が60モル%を超えると、フィッシュアイが増加する。

【0011】かかる部分けん化ポリビニルアルコールの添加量は、仕込単量体100部(重量部、以下同様)当り0.01～5部、好ましくは0.05～1部の範囲で適宜調整することができる。

【0012】本発明においては、上記油溶性部分けん化ポリビニルアルコールのみを重合開始時の分散剤とすることが好ましい。

【0013】しかし、このような油溶性部分けん化ポリビニルアルコールのみでは重合反応の全期間に亘って懸濁系を安定に保つことはできないので、重合開始と同時にこの分散剤より水溶性の懸濁剤を連続的又は逐次的に添加する必要がある。

【0014】このように重合開始後に水溶性の懸濁剤を添加するのは、重合開始前に一括して上記分散剤と懸濁剤を仕込んだ場合、単量体の液滴保護作用の強い懸濁剤では、開始前の不均一分散やレジンのスキン層厚みの増大により、フィッシュアイの消失性が著しく損われる。このため、重合の進行と共に合粒し易くなる液滴粒子に応じて懸濁剤を追加する必要があるものである。

【0015】かかる懸濁剤としては、上記油溶性部分けん化ポリビニルアルコールより水溶性の懸濁剤であれば良いが、特に平均重合度が700～3000、けん化度が70～85モル%の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール(A)又はメトキシ置換度が26～30重量%、ヒドロキシプロポキシ置換度が4～15重量%で、かつその2重量%水溶液の20℃における粘度が5～4000cpsであるヒドロキシプロピルメチルセルロース(B)が好適であり、これらの懸濁剤

を各々単独で又は併用して使用することができ、併用する場合、重量比で(A) / (B) = 9 / 1 ~ 3 / 7 の範囲とすることが好ましい。

【0016】添加の時期は、重合開始から連続的に又は逐次的に添加をはじめ、重合率5~50% (好ましくは重合率10~40%) に到達した段階で添加を終了することが良い。更に添加量は仕込み単量体100部に対して0.03~0.1部、好ましくは0.04~0.09部の範囲で適宜調整することができる。

【0017】本発明の製造方法において、単量体としては、塩化ビニルを単独で使用できる他、塩化ビニルを主体とし、塩化ビニルと共重合可能なモノマーを含有した単量体混合物 (通常、塩化ビニルを50重量%以上含有) を使用することもできる。かかるモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル、エチレン、プロピレン等のオレフィン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニリデン等を例示することができる。

【0018】また、本発明の製造方法では、重合開始剤は従来塩化ビニル系の重合に使用されているものを使用でき、具体的にはt-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルネオヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシ-2-ネオデカネート等のパーエステル化合物; ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物; デカノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-メタンハイドロパーオキシド、イソブチルパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキシフェノキシアセート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物; α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α , α' -アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、 α , α' -アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物などの油溶性の重合開始剤の1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができ、更には過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の水溶性重合開始剤と併用することもできる。

【0019】重合開始剤は、水又は単量体の仕込み中、あるいは仕込み終了後に添加すれば良く、予め単量体に均一に混合して単量体と共に仕込んでも良く、更には水性エマルジョンとして水性媒体と共に仕込んでも良い。

【0020】本発明の製造方法は、上述した油溶性部分けん化ポリビニルアルコールを重合開始時に用いると共に、重合開始から水溶性の懸濁剤を添加することを除けば、公知の条件で懸濁重合を行うことができる。

【0021】例えば、単量体の重合体成分を懸濁分散させるために使用する水性媒体の仕込み量は、従来の方法と同様、単量体との仕込み比(水/単量体)が1

。 0～1.5程度で良く、必要に応じて重合の途中で水を追加することができる。

【0022】更に、重合開始剤の使用量、重合温度等は、従来から採用されている範囲で良く、また必要に応じて重合度調節剤、pH調整剤等を重合系に添加することもできる。

【0023】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系重合体の製造方法によれば、ポロシティーが高く、加工性が良好で、かつ高分子可塑剤を用いて混練りを浅くしたような場合でもフィッシュアイの発生が少ない高品質の塩化ビニル系重合体を製造することができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例において部は重量部である。

【0025】【実施例1】内容積2000リットルのオートクレーブに脱イオン水1100kgと表1に示した分散剤を同表に示す量で仕込んだ。次に、真空ポンプでオートクレーブの内圧が60mmHgとなるまで脱気した。

【0026】その後、塩化ビニル単量体550kgを仕込み、攪拌を開始した。次いでジャケットに熱水を通して昇温を開始すると共に、重合開始剤として2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート385gをポンプで圧入した（この時を重合開始時、重合率0%とする）。同時に表1に示した懸濁剤を連続的に添加し、51℃の温度で重合を続けた。オートクレーブの内圧が6.5kg/cm²Gに達した時点で反応を停止し、未反応の単量体を回収し、脱水、乾燥を行って重合体を得た。

【0027】得られた重合体について、下記方法により嵩比重、粒度分布、可塑剤吸収量、フィッシュアイI、フィッシュアイIIの測定を行った。結果を表1に併記する。

嵩比重 J I S K-6721に従って測定した。

粒度分布 J I S Z-8801に準拠して測定した。

可塑剤吸収量 内径25mm、深さ85mmのアルミニウム合金製容器の底にグラスファイバーを詰め、試料の塩化ビニル重合体10gを採取して投入した。これにジオクチルフタレート（DOP）15ccを加え、30分放置してDOPを重合体に十分浸透させた。その後、1500Gの加速度下で過剰のDOPを遠心分離し、重合体10gに吸収されたDOPの量を測定して、重合体100g当りに換算した。フィッシュアイI 試料の塩化ビニル重合体を100部、三塩基性硫酸鉛1部、ステアリン酸鉛1.5部、酸化チタン0.2部、カーボンブラック0.1部及びDOP50部の割合で調製した混合物をロールを用いて145℃でそれぞれ1分間及び2分間混練して2種の試料を調製した後、それぞれ厚さ0.2mmのシートに成形し、シート100cm²当りに含まれるフィッシュアイの個数を計数した。

フィッシュアイII 試料の塩化ビニル重合体を100部、カーボンブラック0.

1部、Ba-Zn系安定剤2.0部、エポキシ化大豆油5.0部及びポリエステル系高分子可塑剤PN-650（商品名、旭電化製）を65部の割合で調製した混合物を、ロールを用いて150℃でそれぞれ4分間及び6分間混練した2種の試料を調製した後、それぞれ厚さ0.3mmのシートに成形し、シート100cm²当りに含まれるフィッシュアイの個数を計数した。

【0028】〔実施例2～4、比較例1、2〕表1に示した分散剤と懸濁剤とを同表に示すように添加した以外は、実施例1と同様に塩化ビニル重合体を重合し、同様に物性を測定した。結果を表1に併記する。

【0029】

【表1】

		実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
重合開始前添加分散剤・懸濁剤、添加量*		分散剤①：0.1部	分散剤①：0.1部	分散剤①：0.1部	分散剤①：0.1部	分散剤①：0.1部 懸濁剤②／ 懸濁剤③＝ 1／1 合計0.05部	分散剤①：0.1部
重合開始後 添加懸濁剤	種類	懸濁剤②／ 懸濁剤③＝ 1／1	懸濁剤④	懸濁剤③	懸濁剤③	—	懸濁剤③
	添加量*	0.05部	0.08部	0.04部	0.04部	—	0.04部
	添加時期	重合率 0～40%	重合率 0～40%	重合率 0～40%	重合率 0～30%	—	重合率 5～40%
高 比 重		0.495	0.480	0.482	0.485	0.453	0.410
粒度分布 (pass %)	# 60	100	100	100	100	100	89.5
	# 100	89.3	69.3	86.2	91.2	97.4	64.3
	# 200	5.0	3.2	4.7	5.6	10.0	15.6
可 塑 剤 吸 収 量		42.1	42.0	41.9	42.1	40.1	40.5
フィッシュ アイⅠ	混練時間1	0	2	3	4	15	100
	混練時間2	0	0	0	0	0	30
フィッシュ アイⅡ	混練時間4	1	5	5	5	30	130
	混練時間6	0	0	0	0	2	45

*単量体100部当り

(注)

<分散剤■>重合度235、けん化度50.7モル%の油溶性部分けん化ポリビ

ニルアルコール<懸濁剤■>重合度 2 5 5 0、けん化度 8 0 モル%の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール<懸濁剤■>メトキシ置換度 2 9. 2 重量%、ヒドロキシプロポキシ置換度 8. 9 重量%で、その 2 重量%水溶液の 2 0℃における粘度が 4 9. 5 c p s のヒドロキシプロピルメチルセルロース<懸濁剤■>重合度 7 8 0、けん化度 7 2. 9 モル%の水溶性部分けん化ポリビニルアルコール | 0 0 3 0】表 1 の結果より、分散剤と懸濁剤とを重合開始前に仕込んだ場合（比較例 1）は、可塑剤吸収性が劣ると共に、フィッシュアイが比較的悪い。また、懸濁剤の種類、添加量が実施例 2 と同様であっても、重合開始から仕込まない場合（比較例 2）は、フィッシュアイが極めて悪い。

【0 0 3 1】これに対して、本発明の重合方法（実施例）によれば、可塑剤吸収性が良好であると共に、フィッシュアイが短い混練時間で消失することが認められる。